ÜBER NEUE INDIGOSYNTHESEN.

HABILITATIONSSCHRIFT

ZUR

ERLANGUNG DER VENIA LEGENDI

VORGELEGT

DER

NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG I. BR.

VON

WALTER MADELUNG.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1914.

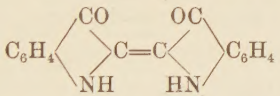
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Über neue Indigosynthesen.

Von

Walter Madelung.

Die endgültige Feststellung der Konstitution des Indigblau, die wir den klassischen Untersuchungen Adolf von Baeyers verdanken, kann zweifellos als ein Markstein der Geschichte chemischer Forschung bezeichnet werden. Baeyers Arbeiten über Indigo, durch die mit Sicherheit für diesen Farbstoff die Formel



festgestellt wurde, muß man in der Tat als bahnbrechend für die gesamte Chemie der heterocyclischen Verbindungen bezeichnen. Es ist aber schwer zu entscheiden, ob der Wert dieser Untersuchungen in erster Reihe durch die Förderung theoretischer Kenntnisse bestimmt wird oder durch die praktische und wirtschaftliche Bedeutung, die die Chemie des Indigo in der Folge gewonnen hat. Die enormen wirtschaftlichen Werte, die heute durch die Fabrikation des künstlichen Indigo und der indigoiden Farbstoffe erzeugt werden, müssen hinsichtlich dieser Bedeutung ja auch auf jeden Nichtfachmann überzeugend wirken. Wenn man je berechtigt ist, so gewaltige Fortschritte in der Entwicklung menschlichen Wissens und Könnens, wie sie durch die wissenschaftliche Aufklärung und praktische Durchführung des Problems der künstlichen Darstellung des Indigo gekennzeichnet sind, auf die Arbeit eines Mannes zurück-

zuführen, so kann man in diesem Falle sicher dieses Verdienst Adolf von Baeyer zusprechen. Durch seine sich durch beinahe zwei Jahrzehnte hinziehenden zahlreichen Untersuchungen wurde nicht nur das gesamte Gebiet der vom Indol sich ableitenden Verbindungen erschlossen, sie führten auch zu einer Reihe genial erdachter und meisterhaft durchgeführter Synthesen des Indigo. Wenn auch keine derselben sich für die definitive technische Darstellung des Farbstoffs hat durchsetzen können, so beruhen doch alle späteren Synthesen des Indigo so sehr auf den von Baeyer gegebenen Grundlagen, daß man beinahe sagen kann, sie stellen nur einen Anbau an dem von Baeyer errichteten Gebäude dar.

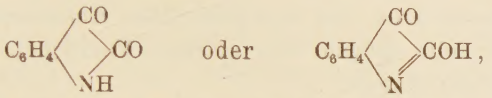
Die neuen Synthesen des Indigblau und anderer Indolderivate, die im folgenden beschrieben werden sollen, können, um im Bilde zu bleiben, daher auch nur noch beanspruchen zur Ausstattung und Vervollständigung eines im Wesentlichen fertigen Gebäudes dienen zu dürfen. Einer Beschreibung dieser neuen Synthesen sei daher eine kurze Darstellung derjenigen Untersuchungen vorangeschickt, durch die die Konstitution des Indigo ihre Aufklärung fand.

Geschichte der Konstitutionsermittlung und der ersten Synthesen des Indigblau.

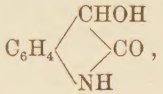
Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften und der Konstitution des Indigblau wußte man vor Baeyers Untersuchungen nur, daß die Reduktion des Indigblaus bei der Küpenbildung auf einer einfachen Wasserstoffaddition beruhe, auch hatte man das Isatin als Oxydationsprodukt des Indigos erkannt. Aus der Bildung von Anilin bei der trocknen Destillation und derjenigen von o-Aminobenzoesäure bei der Kalischmelze konnte man auf das Vorhandensein mindestens eines Benzolkerns schließen, der durch stickstoff- und kohlenstoffhaltige Reste substituiert sein mußte.

Den Grundstein für die Aufklärung der Konstitution

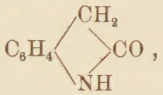
und die spätere Synthese des Indigo legte nun Baeyer durch eine Reihe von Untersuchungen, in denen er den Zusammenhang des Indigo mit dem Indol, Oxindol, Dioxindol und Isatin feststellte. Als Ausgangspunkt für dieselbe diente das Isatin,



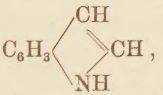
aus dem durch Reduktion zunächst Dioxindol,



und Oxindol,



erhalten wurde.[1]) Nach vieler Mühe gelang es Baeyer schließlich auch mit Hilfe der von ihm gefundenen Methode der Zinkstaubdestillation, das letzte Sauerstoffatom des Oxindols zu eliminieren und so zu dem schon vorher in hypothetischer Weise als Muttersubstanz des Indigos bezeichneten Indol,



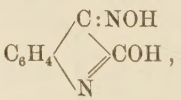
zu gelangen.[2]) Baeyer fand auch alsbald ein Verfahren durch Kalischmelze unter Zusatz von Eisenpulver aus der o-Nitrozimtsäure, also auf synthetischem Wege diese Verbindung darzustellen[3].)

Versuche, vom Indol aus wieder durch Einführung von Substituenten zu Indolderivaten zu gelangen, die eine Synthese des Indigo ermöglicht hätten, wurden in der Folge jedoch zunächst nicht unternommen, trotzdem Nencki im Jahre 1875 fand, daß das von ihm als

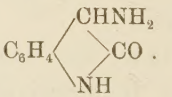
[1]) Baeyer u. Knop, Liebigs Annalen **140**, 291 (1866).
[2]) Liebigs Annalen **140**, 295 (1866).
[3]) Baeyer u. Emmerling, Ber. d. d. chem. Ges. 2, 679 (1869).

Zersetzungsprodukt des Eiweiß gefundene Indol in wäßriger Suspension durch Einwirkung von Ozon, wenn auch nur spurenweise, in Indigblau übergeführt werden kann.[1]) Die Untersuchungen Nenckis über Indol, bei denen er bei den Versuchen Nitro- oder Nitrosogruppen in das Indol einzuführen nur kompliziertere Kondensationsprodukte erhielt, mögen von solchen Versuchen zunächst abgeschreckt haben.

Für das Problem der Synthese des sauerstoffhaltigen Indigblau war es ja auch das gegebene, zunächst nicht von der sauerstofffreien Muttersubstanz, sondern von sauerstoffhaltigen Derivaten auszugehen, und so ist denn auch die erste wirkliche Indigosynthese vom Isatin ausgegangen. Aus dieser Verbindung erhielt Baeyer zuerst Indigblau beim Behandeln mit phosphorhaltigem Dreifachchlorphosphor.[2]) Diese erste Synthese des Indigo gewann besondere Bedeutung, als es gelang, durch Darstellung des Isatins aus der Phenylessigsäure die Synthese zu einer vollständigen zu machen. Durch Reduktion der o-Nitrophenylessigsäure erhielt Baeyer Oxindol, das innere Anhydrid der o-Amidophenylessigsäure. Durch Einwirkung von salpetriger Säure erhielt er aus dieser Verbindung Isonitrosooxindol (β-Isatoxim),



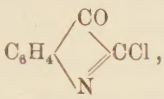
und bei dessen Reduktion β-Amidooxindol,



Die Oxydation letzterer Verbindung mit gelinde wirkenden Mitteln, wie Eisenchlorid, Kupferchlorid oder salpetriger Säure führte schließlich zum Isatin.[3]) Diese Ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 722 (1875).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 11, 582 (1878).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1228 (1878).

bindung wurde dann nach der verbesserten Methode Baeyers zunächst durch Phosphorpentachlorid in Isatinchlorid,

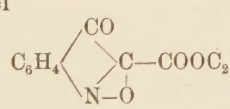


übergeführt, aus dem durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder durch Jodwasserstoff-Eisessig Indigblau entsteht.[1])

Dieser ersten vollständigen Synthese des Indigblau, die in der damaligen Fachwelt das größte Aufsehen und die höchste Bewunderung erregte, ist seitdem eine große Anzahl weiterer gefolgt, von denen indessen im folgenden nur die für die Feststellung der Konstitution des Indigo besonders wichtigen beschrieben werden sollen.

Im Jahre 1880 beschrieb Baeyer eine Synthese des Indigo, bei der er von der o-Nitrophenylzimtsäure ausging.[2]) Durch Überführungen in ihr Dibromid und Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff erhielt er daraus die o-Nitrophenylpropiolsäure.

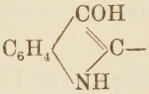
Durch Reduktion dieser Verbindung bei Gegenwart von Natronlauge oder Sodalösung erhielt er Indigo. Bei der näheren Untersuchung dieser eigentümlichen Reaktion gelang es Baeyer, Zwischenprodukte zu finden, die den hierbei erfolgenden Ringschluß zu Indolderivaten und die Bildung von Indigo zu deuten erlaubten.[3]) Er fand, daß bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf o-Nitrophenylpropiolsäureester ein isomerer Ester gebildet wird, der Isatogensäureester. Baeyer gab dieser Verbindung später die Formel



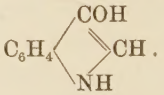
Die dieser Verbindung entsprechende freie Säure geht

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1296 (1878); **12**, 456 (1879).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2254 (1880).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1741 (1881).

mit größter Leichtigkeit unter Abspaltung von Kohlensäure in Isatin über. Daher entsteht bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf die freie o-Nitrophenylpropiolsäure nnd ebenso im wesentlichen auch bei der Verseifung des Isatogensäureesters nur diese letztere Verbindung. Der Ester dagegen ist beständig und kann durch Reduktion in Indoxylsäureester,



umgewandelt werden. Durch Verseifung dieses Esters erhält man die Indoxylsäure, die beim Erhitzen und sogar schon beim Kochen mit Wasser Kohlensäure abspaltet unter Bildung von Indoxyl,



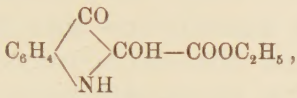
Damit war die erste Synthese dieses Körpers vollendet, auf dessen intermediäre Bildung die meisten wichtigen Synthesen des Indigblau, die seitdem gefunden wurden, herauskommen. Indoxyl ist diejenige Verbindung, die als Glucosid im Indican der Indigoferaarten und als saurer Schwefelsäureester im sogenannten Harnindican, letzteres besonders durch die Untersuchungen Baumanns[1]) als ausschließlicher natürlicher Indigobildner bekannt geworden ist. Durch Oxydation mit Luft in alkalischer Lösung oder durch gelinde wirkende Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid in saurer Lösung, wird nämlich das Indoxyl oder die Indoxylsäure quantitativ in Indigblau übergeführt.

Die Konstitution des Indoxyls als die eines β-Oxyindols (in der Pseudoform β-Ketodihydroindols) wurde von Baeyer auf mehreren Wegen sichergestellt.[2]) Als

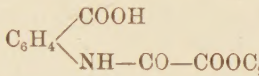
[1]) Baumann, Pflügers Archiv. **13**, 991 (1878) Baumann u. Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chem. 254 (1879) Baumann u. Tiemann, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1098 1192 (1879); **13**, 408 (1880).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 775 (1882); **16**, 2188 (1883).

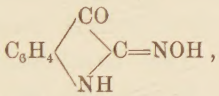
Konstitutionsbeweis dienten ihm zunächst die Ergebnisse der Oxydation des Indoxylsäureesters, bei der er den in die Ausgangssubstanz zurückführbaren Indoxanthinsäureester,



erhielt, der weiterhin zur Äthyloxalylanthranilsäure,



oxydiert wurde. Ebenso wichtig waren die Resultate der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Körper der Indoxylgruppe, die neben der Bildung von Nitrosaminen in analoger Weise wie bei der Bildung des β-Isatoxims aus dem Oxindol hier zum Pseudoisatin α-Oxim,



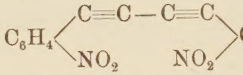
führte. Letztere Verbindung konnte dann wie das β-Isatoxim durch Reduktion in ein Amin und das Amin wieder durch Oxydation in Isatin übergeführt werden.

Die Bruttoformel für Indigo, $C_{16}H_{10}O_2$, war schon früher durch Molekulargewichtsbestimmung festgestellt worden.[1]) Indigblau konnte daher bei den bisher beschriebenen Synthesen nur durch Kondensation zweier substituierter Indolreste entstanden sein. An welcher Stelle in diesen nun die Vereinigung erfolgt, konnte Baeyer in höchst eleganter Weise durch eine weitere Synthese sicher beweisen.[2]) Aus der o-Nitrophenylpropiolsäure entsteht beim Kochen mit Wasser o-Nitrophenylacetylen. Durch Einwirkung alkalischer Ferricyankaliumlösung auf die Kupferverbindung dieses

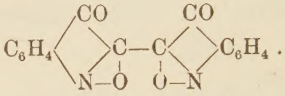
[1]) v. Sommaruga, Liebigs Annalen **195**, 312 (1879).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 50 (1882).

Acetylenderivates entsteht das o-Dinitrodiphenyldiacetylen

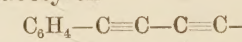


Durch konz. Schwefelsäure wird diese Verbindung in analoger Weise wie der o-Nitrophenylpropiolsäureester umgelagert in das isomere Diisatogen.

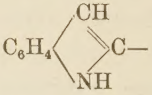


Diisatogen liefert bei der Reduktion mit Schwefelammoniumlösung sofort Indigo.

Hiermit war der definitive Beweis erbracht, daß das Diphenyldiacetylen

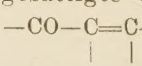


der Stammkohlenwasserstoff des Indigo ist und demnach die Vereinigung der beiden substituierten Indolreste durch Kohlenstoffbindung in der dem Stickstoff benachbarten α-Stellung erfolgt. Die Bezeichnung des Indols als Muttersubstanz des Indigo, die so lange durchaus berechtigt war, als das Molekulargewicht und die wahre Konstitution des Indigo noch nicht bekannt waren, muß also jetzt dahin berichtigt werden, daß als wahre Muttersubstanz des Indigblau eine Verbindung zu bezeichnen ist, die den Indylrest

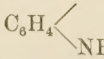


zweimal miteinander verknüpft enthält.

Als chromophore Gruppe im Indigomolekül muß die darin enthaltene ungesättigte Gruppe

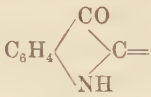


angesehen werden, während die Gruppen

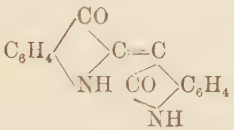


als Auxochrome gelten können.

Diese Erklärung der Farbstoffnatur des Indigo wird hell beleuchtet durch seine Beziehungen zu den sogenannten Indogeniden[1]), mehr oder weniger stark gefärbten Verbindungen, die durch Kondensation des Indoxyls mit Aldehyden oder Ketonen entstehen, z. B.:



Das Indigblau kann daher auch als α-Indogenid des Isatins bezeichnet werden. Wenn man durch direkte Kondensation des Indoxyls mit Isatin nicht zum Indigblau gelangt, so liegt das daran, daß die β-ständige Carbonylgruppe des Isatins reaktionsfähiger ist als die α-ständige und man so in eine Nebenreihe, die des Indirubins



gelangt. Dagegen kondensieren sich Derivate des Isatins wie Isatinchlorid, Isatin-α-anil und O-Methylisatin mit Indoxyl in der α-Stellung unter Bildung von Indigblau.

Alle späteren zahlreichen Indigosynthesen, so interessant sie im einzelnen sein mögen und wie groß auch ihre praktische Bedeutung sein mag, lassen sich im Prinzip im wesentlichen auf die beschriebenen Synthesen zurückführen und können daher hier nur angedeutet werden, da es nicht die Aufgabe dieser Schrift sein kann, eine zusammenfassende Darstellung sämtlicher Indigosynthesen zu geben.

Es handelt sich bei allen diesen Synthesen immer entweder um innere Kondensation von Derivaten aromatischer Amine unter Bildung von Indoxyl bzw. Indoxylsäure, die dann bei ihrer Oxydation Indigo liefern, oder

[1]) **Baeyer**, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 775 (1883).

unter Bildung von Isatin bzw. Isatinderivaten, die wie Isatinchlorid, O-Alkylisatin, Isatin-α-oxim oder Isatin-α-anil sich direkt zu Indigo reduzieren lassen, schließlich um solche Indigosynthesen, die von o-ständig substituierten Derivaten des Nitrobenzols ausgehen und bei denen neben der Kondensation analog der Isatogenbildung intramolekulare Oxydation und Reduktion erfolgt.

Für Zusammenstellungen solcher Synthesen sei auf die Lehrbücher verwiesen (vgl. auch A. Reissert, Geschichte und Systematik der Indigosynthesen 1898).

Indigosynthesen aus den Muttersubstanzen des Indigo, Indol und Diindyl.

Seit den Untersuchungen Nenckis[1]) über die Einwirkung von Ozon auf Indol ist die Bildung von Indigo aus Indol mehrfach beobachtet worden, so bei Einwirkung von Sauerstoff in Gegenwart von Sulfiten oder auch von Sulfomonopersäure[2]), von Jod und Bicarbonat[3]) und beim Erhitzen mit starker Wasserstoffsuperoxydlösung.[4]) Ferner wurde gefunden, daß die von Nencki gefundene Bildungsweise durch Einwirkung von Ozon, die nur zu Spuren von Indigo geführt hatte, wesentlich verbessert werden kann, wenn man das Indol vorher in β-Indolcarbonsäure überführt.[5]) Alle diese Darstellungsmethoden, die meistens wohl nur geringe Ausbeute liefern, dürften auf eine vorübergehende Bildung von Indoxyl zurückzuführen sein, das dann gleich weiter zum Indigblau oxydiert werden kann. Die Fähigkeit, Indol nur bis zur Stufe des Indoxyls zu oxydieren, besitzt bis jetzt nur der tierische Organismus. Baumann und Brieger[6])

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 722 (1875).

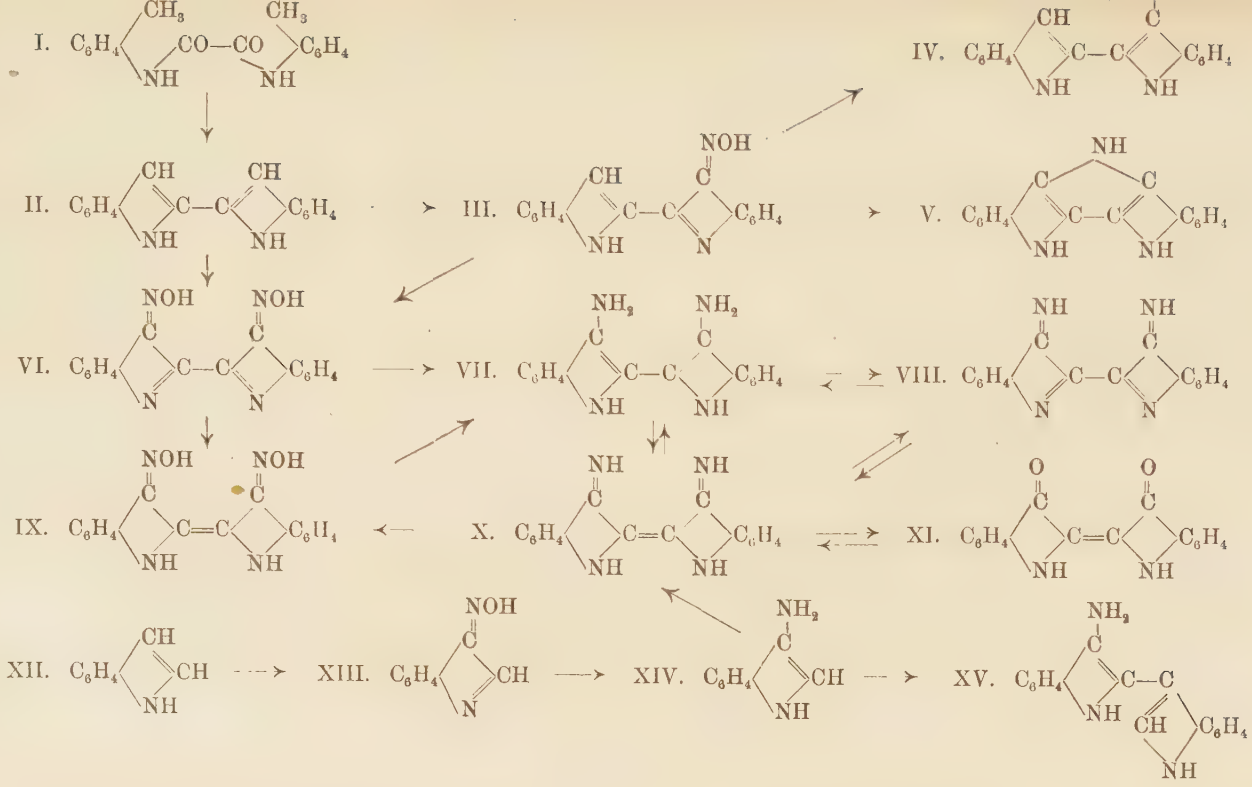
[2]) Zentralbl. **1902** II, 173.

[3]) Pauly und Gundermann, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3999 (1908).

[4]) Porcher, Bull. Soc. Chim. **5**, 526 (1909).

[5]) Weißgerber, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 658 (1913).

[6]) Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 254 (1879).


I.
II.
III.
IV.
V.
VI.
VII.
VIII.
IX.
X.
XI.
XII.
XIII.
XIV.
XV.

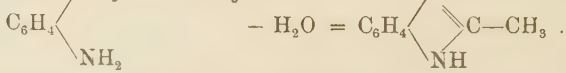
fanden nämlich, daß bei Verfüttern von Indol bei Hunden eine reichliche Bildung von Harnindican eintritt.

Wie im folgenden ausgeführt wird, entsprechen dagegen die hier zu beschreibenden Synthesen des Indigo[1]) aus Indol und Diindyl der alten Isatinsynthese Baeyers aus Oxindol und können daher gewissermaßen als Fortsetzung der älteren Arbeiten Baeyers über Indigo bezeichnet werden. Von diesen Synthesen dürfte diejenige, die von Diindyl ausgeht, besonderes Interesse beanspruchen, da es sich bei dieser Substanz um die lange gesuchte wahre Muttersubstanz des Indigo handelt, für die jetzt umgekehrt durch Überführung in Indigo der sicherste Konstitutionsbeweis erbracht wurde. Da diese Substanz bisher nur auf dem Wege einer neuen eigenartigen Methode zur Darstellung von Indolen erhalten werden konnte, soll zunächst dieses neue Verfahren beschrieben werden.

Indolsynthesen.

Als allgemeine Darstellungweisen für Indole waren bisher folgende drei Methoden bekannt:

1. Durch Ringschluß o-ständig substituierter aromatischer Amine, in denen sich an zweiter Stelle der o-ständigen Seitenkette eine kondensationsfähige Carbonylgruppe oder halogensubstituierte Methingruppe befindet, z. B.:

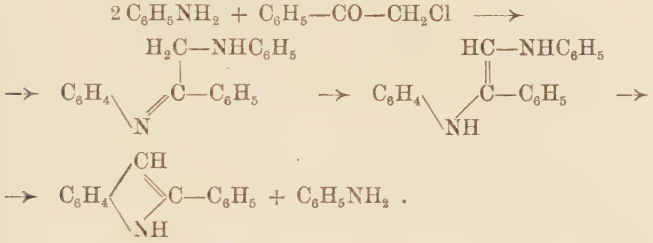


Solche Verbindungen erhält man am leichtesten aus den entsprechenden Nitrokörpern. So entsteht Indol aus o-Amidochlorstyrol und durch Reduktion von o-Nitrophenylacetaldehyd, α-Methylindol aus o-Amidobenzylphenylketon, α-Phenylindol aus o-Amidodesoxybenzoin.

---

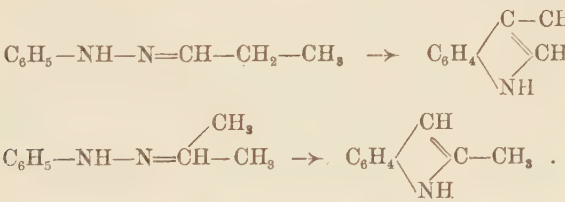
[1]) Der Weg dieser Synthesen ist in der beifolgenden Tabelle angedeutet.

2. Verfahren durch Erhitzen von Anilin mit Verbindungen, welche die Gruppe —COCHCl— enthalten oder bilden können. Als Zwischenprodukte entstehen hierbei Verbindungen mit der Gruppe ArN:Ċ.ĊH.NHAr. Bei der Indolbildung findet dann unter Abspaltung des einen aromatischen Amins Kondensation der Seitenkette in den Benzolkern des anderen statt, z. B.:



So entsteht Indol aus Chloracetaldehyd oder Dichloräther und Anilin, α-Methyl-Indol aus Anilin und Chloraceton, α-Phenylindol entsprechend aus Anilin und Phenacylbromid usw.

3. Verfahren Emil Fischers[1]) durch Erhitzen der Phenylhydrazone von Aldehyden und Ketonen mit Chlorzink, wobei unter Austritt von Ammoniak Indolbildung stattfindet, z. B.:



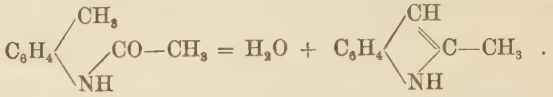
Nach diesem eleganten Verfahren konnten bisher die meisten Vertreter der Indolreihe am leichtesten gewonnen werden.

Diesen drei allgemeinen Bildungsweisen für Indole schließt sich jetzt noch eine vierte von mir gefundene an[2]), die ebenso wie die Fischersche den Vorteil eines

[1]) Liebigs Annalen **236**, 120 (1886).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1128 (1912).

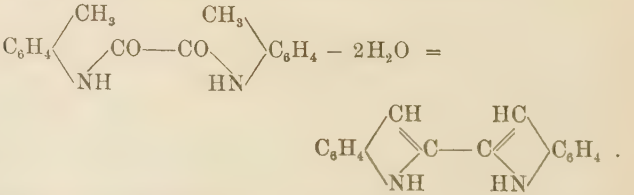
sehr leicht zugänglichen Ausgangsmaterials hat. Als solches dienen hierbei die Acylderivate von in o-Stellung alkylsubstituierten aromatischen Aminen. Allerdings erhält man so nur in α-Stellung substituierte Indole. Die Indole entstehen bei diesem Verfahren dadurch, daß die Carboxylgruppe des Acylrestes sich mit dem o-ständigen Alkylrest unter Wasseraustritt kondensiert, z. B.:



Als Kondensationsmittel benutzt man am besten die Alkoholate der Alkalien, z. B. Natriumäthylat oder Natriumamylat, mit denen zusammen die acylierten Amine auf höhere Temperatur erhitzt werden. Man verwendet dabei auf 1 Mol. des acylierten Amins 2 Mol. Natriumalkoholat; das erstere gibt nur eine Natriumverbindung des acylierten Amins, während das andere die Kondensation bewirkt. Man erhält so zunächst die Natriumverbindungen der Indole, die aber durch Wasser schon zersetzt werden. So konnte aus Acet-o-toluid in glatter Reaktion α-Methylindol erhalten werden, aus Benz-o-toluid α-Phenylindol, aus Acet-o,p-xylid 2,5-Dimethylindol usw.

Darstellung, Eigenschaften und Derivate des Diindyls.

α,α'-Diindyl, die Muttersubstanz des Indigo, wird nach dem oben beschriebenen Verfahren aus Oxal-o-toluid erhalten, indem in diesem Falle die beschriebene Kondensation im Molekül zweimal stattfindet.



Folgendes Verfahren erwies sich als geeignet.

Man löst 40 g (4 At.) Natrium in trockenem Amylalkohol und gibt die Alkoholatlösung in einen 3 Liter

fassenden Rundkolben, durch dessen dreifach durchbohrten Abschlußkork ein kräftiger mit Quecksilber abgedichteter Rührer, ein Einleitungsrohr für Leuchtgas zur Verdrängung der Luft und ein umgebogenes Glasrohr hindurchgeführt werden. Das letztere steht in Verbindung mit einem Kühler, der am anderen Ende wieder dicht mit einem Kolben mit Gasabzugsrohr verbunden ist, am einfachsten mit einer großen Saugflasche. Zu Anfang und am Ende der Operation wird durch Leuchtgas die Luft aus dem Kolben verdrängt. Da die Reaktionsmasse auf höhere Temperatur gebracht werden muß, benutzt man zum gleichmäßigen Erhitzen des Kolbens ein in einer eisernen Schale befindliches Salpeterbad. Der überschüssige Amylalkohol wird zunächst abdestilliert, bis festes Natriumamylat eben anfängt sich abzuscheiden. Dann werden 100 g Oxaltoluid hinzugegeben, worauf man wieder eine dünnflüssige Masse erhält. Man erhitzt jetzt weiter unter Rühren. Die Reaktionsmasse wird allmählich sehr dickflüssig und läßt sich schwer rühren. Bei etwa 320° wird die Masse gelb und fängt an zu schäumen. Gleichzeitig wird sie wieder dünnflüssig. Man erhitzt schließlich auf 360° so lange, bis das starke Schäumen nachgelassen hat. Es ist im letzten Stadium nötig, stark zu rühren, um ein Überschäumen zu verhindern. Man läßt dann unter der Gasatmosphäre erkalten und versetzt die braune Schmelze mit etwa $^1/_2$ Liter Wasser; beim Erwärmen auf dem Wasserbade zerfällt sie alsdann in äußerst feinkörniges gelbliches Diindyl und Natronlauge. Die starke Alkalescenz der Lösung wird durch Zugabe von Säure abgestumpft und über einer Schicht von Kieselgur abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. In diesem Zustande ist das Diindyl ziemlich autoxydabel, und längeres Stehen an der Luft ist daher zu vermeiden. Um es farblos zu erhalten, empfiehlt es sich, vor dem Absaugen ein wenig Natriumhydrosulfit zuzusetzen. Das abgesaugte Produkt wird in etwa $^1/_2$ Liter

Aceton gelöst und filtriert. Das Aceton wird dann zum größten Teil wieder abdestilliert und der Rückstand mit Alkohol angerührt, in dem das Diindyl in der Kälte nahezu unlöslich ist. Es wird abgesaugt und mit Akolhol gewaschen. Man erhält den Körper so als fein krystallinisches gelbliches Pulver, das für die weitere Verarbeitung hinreichend rein ist. Die Ausbeute beträgt 26 Proz. der Theorie.

Das Diindyl konnte bisher trotz mehrfachen Umkrystallisierens nicht ganz weiß erhalten werden, dürfte jedoch keine Eigenfarbe besitzen. Aus Essigester umkrystallisiert, erhält man es in sehr kleinen Nädelchen, die bei 302—303° unter Dunkelfärbung schmelzen.

0,1528 g gaben 0,4634 CO_2 und 0,0732 H_2O.
0,1685 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 18° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2$	Gef.
C	82,76	82,71
H	5,17	5,36
N	12,07	11,80

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig; etwas leichter in Essigester und Aceton, ziemlich leicht in Pyridin. Als Indolderivat ist die Verbindung charakterisiert durch die Fichtenspanreaktion. Ein mit einer Lösung der Substanz getränkter Fichtenspan färbt sich in Salzsäuredampf dunkel blaugrün. Charakteristisch ist ferner die intensiv rote Farbe, die man erhält, wenn man eine Lösung der Substanz in Eisessig mit etwas Wasserstoffsuperoxyd erhitzt.

Daß das Diindyl mit Metallen Verbindungen eingeht, zeigt sich schon in der erwähnten Bildung einer Natriumverbindung bei seiner Darstellung. Diese Natriumverbindung erhält man in Form feiner gelblicher Nädelchen, wenn man eine alkoholische Lösung des Diindyls mit Natriumalkoholat versetzt. Interessanter dürften ihre Verbindungen mit Schwermetallen sein. Wenn man z. B. eine alkoholische Diindyllösung mit Eisenchlorid versetzt, so erhält man eine rote Lösung, und beim Zu-

satz von Wasser fällt ein ebenso gefärbter Körper aus. Vermutlich beruht diese Färbung auf der Bildung von Komplexverbindungen ähnlich denjenigen, die man beim Versetzen eines mehrwertigen Phenols, z. B. Brenzcatechin, mit Eisenchlorid erhält.

Mit Pikrinsäure erhält man aus Alkohol ein schönes, dunkelbraunes, violett schimmerndes Pikrat in verfilzten Nädelchen, in denen 2 Mol. Pikrinsäure auf 1 Mol. Diindyl fallen.

0,1340 g gaben 0,2407 CO_2 und 0,0344 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{18}O_{14}N_8$	Gef.
C	48,7	48,99
H	2,61	2,87

Auch mit anorganischen Säuren erhält man orangegelbe Additionsverbindungen, die indessen nur 1 Mol. Säure auf 1 Mol. Diindyl enthalten. So erhält man das *Chlorhydrat* in Form kleiner, orangegelber Prismen, wenn man eine Lösung des Diindyls in Essigester mit Chlorwasserstoff enthaltendem Essigester versetzt.

0,1973 g gaben 0,0712 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2(HCl)$	Gef.
Cl	13,21	8,92

Die Verbindung verliert schon beim Stehen im Exsiccator Chlorwasserstoff, schneller beim Erhitzen. Die Halogenbestimmung ergab dementsprechend zu wenig Chlor. In derselben Weise durch Versetzen einer Essigesterlösung mit einer solchen von Überchlorsäure wurde ein beständigeres *Perchlorat* erhalten in Form orangegelber Nädelchen.

0,1768 g gaben 0,0773 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2(HClO_4)$	Gef.
Cl	11,20	10,81

Isonitrosoderivate des Diindyls.

Unter den aus dem Diindyl direkt darstellbaren Substitutionsprodukten sind die Produkte der Einwirkung von salpetriger Säure am wichtigsten, da es sich bei

ihnen um Verbindungen handelt, die dem Indigblau nahe verwandt sind. In der Tat läßt sich das zweifach substituierte Diindyl mit Leichtigkeit in Indigo überführen. Diese Synthese des Indigblaus über die Nitrosoverbindungen des Diindyls entspricht, wie hier nochmals erwähnt sei, vollkommen derjenigen des Isatins aus Oxindol über Nitrosooxindol (β-Isatoxim) nach Baeyer.

Daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diindyl die eintretenden Nitrosogruppen die β-Stellung einnehmen würden, war nach dem gleichen Verhalten anderer Indole zu vermuten. Seit den Untersuchungen Emil Fischers[1]) in der Indolreihe ist nämlich bekannt, daß nur die in β-Stellung substituierten Indole echte Nitrosamine geben, während diejenigen Indole, die eine unbesetzte β-Stellung enthalten, C-Nitrosoindole ergeben, in denen also die eintretende Nitrosogruppe die β-Stellung einnimmt.

A. Angeli[2]), von dem die Gruppe der Nitrosoindole besonders eingehend untersucht wurde, hat dann zuerst die Ansicht ausgesprochen, daß die Nitrosoindole als Isonitrosoindole aufzufassen seien. In der Tat stehen sie nach Bildungsweise und chemischem Verhalten in naher Beziehung zum β-Isatoxim, das zuerst auch als β-Nitrosooxindol angesprochen wurde, dessen Eigenschaft als Oxim aber auch durch seine Entstehung aus Isatin und Hydroxylamin bewiesen wird.[3]).

In allen diesen Verbindungen sind Iminogruppen nicht mehr enthalten. Man muß die Isonitrosoindole also als Oxime von ketonartigen Verbindungen ansehen, die sich von der desmotropen Form der Indole, den sogenannten Indoleninen, ableiten und als Indolone zu be-

[1]) Diese Annalen **236**, 123 (1886); Ber. d. d. chem. Ges. **21**. 1073 (1888).

[2]) Angeli und Marchetti, Atti R. **16**, I, 381 (1907). Neuere Studien in der Indol- und Pyrrolgruppe. Experimentelle Untersuchungen von A. Angeli, Florenz. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Bd. XVII.

[3]) Gabriel, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 518 (1883). Baeyer ebenda **16**, 769 (1883).

zeichnen sind. Das Isatin in seiner Laktimform und seine Derivate wie Isatinchlorid und O-Alkylisatin sind die ersten bekannten Vertreter dieser Klasse, und man könnte sie daher auch als Oxy- bzw. Chlor- und Alkoxyindolon bezeichnen. Indolone mit Kohlenstoffresten sind dagegen erst seit kurzem durch Untersuchungen von L. Kalb bekannt geworden. Vor zwei Jahren erst wurde von Kalb und Bayer das Phenylindolon als eine Verbindung von chinonartigem Verhalten beschrieben.[1]) Von erheblicherem Interesse ist das von Kalb als Dehydroindigo bezeichnete Indolonylindolon, da diese Verbindung aus Indigo direkt durch Oxydation entsteht.[2])

Das Diindyl ist wie andere Indole gegen salpetrige Säure sehr reaktionsfähig. Spuren von Stickoxyddämpfen werden durch augenblickliches Rotwerden einer Lösung der Substanz angezeigt. Da die entstehenden Isonitrosoprodukte sehr schwer löslich und ziemlich beständig sind, erhält man sie meist in recht guter Ausbeute bei Anwendung irgendwelcher Nitrosierungsmittel. Sie entstehen so durch Einwirkung von salpetriger Säure, Nitrosylchlorid, Amylnitrit und Eisessig, Amylnitrit und Natriumalkoholat nach Angeli, ja sogar von Amylnitrit für sich. Als erstes Produkt der Einwirkung entsteht stets das nur einmal substituierte Nitrosodiindyl. Die weitere Nitrosierung der Verbindung wird dann aber durch die Gegenwart freier Mineralsäure sowie durch freies Alkali verhindert. So erhält man z. B. durch Behandeln von Diindyl mit Nitrosylchlorid bzw. einer Lösung von Salzsäure und salpetriger Säure in glatter Reaktion das Chlorhydrat des Monoisonitrosodiindyls; eine weitere Einwirkung der salpetrigen Säure findet nicht statt. Die entsprechende Beobachtung macht man bei Anwendung des Angelischen Verfahrens zur Nitrosierung von Indolen, nämlich bei Einwirkung von Natriumalkoholat und Amylnitrit auf Diindyl; auch hierbei ent-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**. 2150 (1912).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3642 (1909).

steht nur Monoisonitrosodiindyl in Form seiner Natriumverbindung.

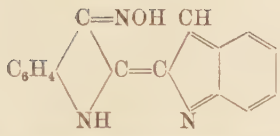
Bei Abwesenheit von Mineralsäure oder Alkali tritt dagegen ohne Schwierigkeit eine zweite Isonitrosogruppe in das Diindyl ein. Dieses Diisonitrosodiindyl steht nun nach dem Vorhergesagten schon in sehr naher Beziehung zum Indigblau. Es ist nämlich nichts anderes, als das Dioxim des eben erwähnten Dehydroindigo. In derselben Weise kann man auch die vorher erwähnte Disazoverbindung des Diindyls als Diphenylhydrazon des Dehydroindigo auffassen.

Die Isonitrosoverbindungen des Diindyls zeigen schwach saure und schwach basische Eigenschaften. Sie lösen sich zwar in wäßriger Kalilauge, können aber aus dieser durch Lösungsmittel, wie Essigester, wieder ausgeschüttelt werden. Die alkalische Lösung des Diisonitrosodiindyls wird sogar schon durch Verdünnung mit Wasser unter Ausscheidung der Verbindung hydrolysiert. Mit verdünnten Mineralsäuren gibt nur das Monoisonitrosodiindyl salzartige, wenn auch wenig beständige, Verbindungen, während das Diisonitrosodiindyl anscheinend nur mit konz. Schwefelsäure zur Salzbildung befähigt ist.

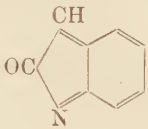
Auffallend sind die bei diesen Verbindungen auftretenden Farben. Während das Diisonitrosodiindyl wie andere Isonitrosoderivate der Indolreihe in reinem Zustande nur schwach gelblich gefärbt ist, besitzt das Monoisonitrosodiindyl intensiv rotbraune Farbe, die sich bei den Verbindungen mit Mineralsäuren zu einem dunklen Violett steigert.

Warum die Monoisonitrosoverbindungen intensiver gefärbt sind, muß dahingestellt bleiben. Vielleicht spielt die Iminogruppe des Indylrestes die Rolle eines Auxochromes. Auch könnte man in Analogie zu der kürzlich von v. Braun und Kirschbaum[1]) ausgesprochenen Deutung der Farbe der violetten Isatinsalze eine Umlagerung zu einer Verbindung

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3041 (1913).



annehmen, die als Oximinoindogenid eines hypothetischen orthochinoiden α-Indolons,



zu bezeichnen wäre.

Für die intensive Farbe der Isonitrosoverbindungen des Diindyls mit Mineralsäuren dürften die gleichen Gründe bestehen, die die intensive Farbe salzartiger Verbindungen der Indolonreihe verursachen und die von Kalb als Halochromie angesprochen wurden.[1]) Allerdings sind solche halochrome Verbindungen des Dehydroindigo und Phenylindolons nur in Abwesenheit von Wasser existenzfähig, während die violetten Säureverbindungen des Monoisonitrosodiindyls von Wasser nicht zersetzt werden. Zu ihnen muß man aber jedenfalls die dunkelblaue Verbindung rechnen, die beim Lösen des Diisonitrosodiindyls (Dehydroindigodioxims) in konzentrierter Schwefelsäure entsteht, und die im Gegensatz zu der entsprechenden Verbindung des Dehydroindigo in konz. schwefelsaurer Lösung ganz beständig ist, beim Verdünnen mit Wasser aber unter Hydrolyse das freie Diisonitrosodiindyl zurückbildet.

Experimentelles.

Monoisonitrosodiindyl (*Indylindolonoxim*). (Formel III).

10 g Diindyl werden in 200 ccm Eisessig eingetragen und durch 20 ccm konz. Salzsäure in das Chlorhydrat umgewandelt, das dabei teilweise in Lösung geht. Die Lösung wird jetzt tropfenweise unter Umrühren mit

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2140 und 2155 (1913).

einer konz. Lösung von 5 g Natriumnitrit (etwa $1^1/_2$ Mol.) versetzt. Das Diindylchlorhydrat geht dabei mit violetter Farbe in Lösung, scheidet sich aber zum Teil als Chlorhydrat des Isonitrosodiindyls wieder aus. Durch Erhitzen wird zur Lösung gebracht und von einer kleinen Menge ungelöster Substanz abfiltriert, die größtenteils unangegriffenes Diindyl zu sein scheint. Das Filtrat wird jetzt in viel Wasser gegossen, worauf sich das sehr schwer lösliche salzsaure Salz als dunkelvioletter Krystallbrei abscheidet.

Für die Darstellung der freien Verbindung wird das Chlorhydrat nach dem Absaugen in Natronlauge aufgenommen, in der die Verbindung beim Erwärmen sich leicht mit orangegelber Farbe löst. Beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fällt die freie Verbindung in Form blutroter Flocken aus, die in Wasser völlig unlöslich sind. Der Körper wird, da er sonst leicht durchläuft, auf einem engporigen Säurefilter abgesaugt und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Für die Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 253° unter Zersetzung.

0,1522 g gaben 0,4085 CO_2 und 0,0572 H_2O.
0,1232 g „ 16,6 ccm Stickgas bei 17° und 772 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{11}ON_3$	Gef.
C	73,56	73,20
H	4,22	4,20
N	16,14	16,10

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Sie löst sich in viel heißem Eisessig, Alkohol, Essigäther oder Aceton mit gelbstichig roter Farbe.

Das *Chlorhydrat* wurde für die Analyse aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisiert. Dunkelviolette Nadeln.

0,1640 g gaben 0,0688 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{11}ON_3(HCl)$	Gef.
Cl	11,92	10,37

Beim Stehen im Exsiccator über Natronkalk geht es allmählich in die freie Verbindung über, schneller beim Erwärmen.

Diisonitrosodiindyl (*Dehydroindigodioxim*). (Formel VI).

Zu 10 g Diindyl, in 400 ccm Eisessig verteilt, wird unter Umrühren allmählich eine konz. wäßrige Lösung von 10 g Natriumnitrit (etwa 3 Mol.) hinzugefügt. Nach Zugabe von etwa zwei Dritteln der Nitritlösung wird einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, dann wieder abgekühlt, der Rest zugegeben und nochmals erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst rotbraun, das Diindyl geht dabei in Lösung, schließlich entfärbt sich die Lösung wieder mehr und es scheidet sich ein dicker Brei des auch in der Hitze annähernd unlöslichen Diisonitrosodiindyls aus. Es wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Ausbeute war wechselnd 8—11 g. Etwas glatter, wenn auch umständlicher ist die Nitrosierung, wenn man erst nach der vorhergehenden Vorschrift das Chlorhydrat des Monoisonitrosodiindyls darstellt und dieses in derselben Weise behandelt. Man erhält so das Diisonitrosodiindyl als kakaofarbiges Pulver, das für die weitere Verarbeitung zum Diaminodiindyl hinreichend rein ist. Die Verbindung konnte wegen beinahe völliger Unlöslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln nicht krystallisiert erhalten werden. Zur weiteren Reinigung wurde die Eigenschaft ihres Kaliumsalzes benutzt, durch viel Wasser nahezu vollständig hydrolysiert zu werden. Das ausgeschiedene Produkt wurde mit Essigsäure und Wasser mehrfach ausgekocht und bei 100° getrocknet.

0,1544 g gaben 0,3738 CO_2 und 0,0505 H_2O.
0,1679 g „ 27,4 ccm Stickgas bei 16° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_2N_4$	Gef.
C	66,21	66,03
H	3,45	3,66
N	19,32	19,23

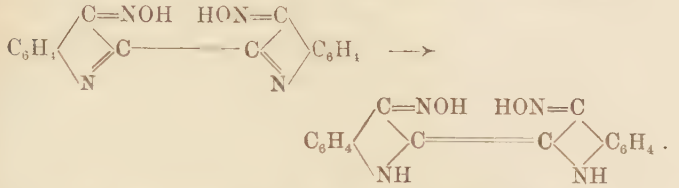
In reinem Zustande ist das Diisonitrosodiindyl ein lockeres gelbliches Pulver. Es hat keinen Schmelzpunkt, sondern färbt sich bei hoher Temperatur nur dunkler. In nicht zu verdünnter wäßriger, leichter in alkoholischer Kalilauge löst sich die Verbindung mit orangegelber Farbe. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich beim Stehen ein Kaliumsalz in orangegelben Täfelchen aus. Wesentlich schwerer ist das Natriumsalz löslich und wird daher beim Zusatz von Natronlauge zu einer Lösung des Kaliumsalzes sofort in orangegelben Nädelchen ausgeschieden. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit dunkelblauer Farbe und wird durch Zusatz von Wasser unverändert wieder ausgeschieden.

Reduktion der Isonitrosoverbindungen des Diindyls.

Die Reduktion der Isonitrosoverbindungen des Diindyls zu den entsprechenden Aminen konnte nur in alkalischer Lösung erzielt werden. Eine Reduktion in saurer Lösung war für das Diisonitrosodiindyl undurchführbar, da die Verbindung in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist und auch bei längerer Einwirkung von Reduktionsmitteln kaum angegriffen wird. Das Monoisonitrosodiindyl dagegen kann zwar leicht in saurer Lösung reduziert werden, doch erhält man ein vom Aminodiindyl verschiedenes Produkt. Die Reduktion in alkalischer Lösung erfolgt am besten mit Natriumhydrosulfit leicht und quantitativ zu den entsprechenden Aminen, die sich aus der alkalischen Lösung ausscheiden.

Bei der Reduktion des Diisonitrosodiindyls beobachtet man vorübergehend das Auftreten einer intensiv carmoisinroten Farbe. Man muß annehmen, daß diese Farbe von einem Zwischenprodukt der Reduktion herrührt. Dieses Zwischenprodukt konnte nun allerdings nicht als analysierbares Produkt isoliert werden, es läßt sich aber doch mit ziemlicher Sicherheit schließen, um was es sich hierbei handelt. Ebenso wie bei der Reduktion des Dehydroindigo zunächst Indigo entsteht, so ist

als erstes Produkt der Reduktion des Dehydroindigodioxims die Bildung von Indigodioxim zu erwarten.



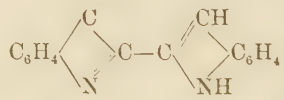
Diese Verbindung ist, wie später gezeigt wird, leicht zugänglich und ihre alkalische Lösung zeigt vollkommen die gleiche Farbe wie man sie bei der Reduktion des Diisonitrosodiindyls (Dehydroindigodioxims) beobachtet.

Die bei der Reduktion der Isonitrosoderivate des Diindyls entstehenden Amine, besonders das Diaminodiindyl sind außerordentlich empfindliche Verbindungen, die sich an der Luft sehr schnell oxydieren; beständiger sind ihre Chlorhydrate, und durch Luft nicht angreifbare Verbindungen erhält man durch Überführung in Acetylderivate oder Urethane.

Die Chlorhydrate, vor allem das des Monoaminodiindyls, sind wie diejenigen aller Derivate des Diindyls besonders bei Gegenwart freier Salzsäure in Wasser sehr schwer lösliche Verbindungen. Sie sind gelb gefärbt; das des Diaminodiindyls erscheint allerdings bei Abwesenheit von Reduktionsmitteln, wie Zinnchlorür, durch oberflächliche Oxydation stets grünlich. Auffallenderweise ist die Bindefähigkeit für Salzsäure der beiden Verbindungen die gleiche, nämlich 2 Mol. HCl, trotzdem die eine eine Aminogruppe mehr enthält. Augenscheinlich entspricht im Monoaminodiindylchlorhydrat das eine Mol. Salzsäure der Aminogruppe, das andere den beiden Iminen der Indolreste wie im Diindylchlorhydrat, dagegen ist für letztere im Chlorhydrat des Diaminodiindyls keine Säureaffinität mehr vorhanden.

Die Lösungen der Aminodiindyle sowie die ihrer Salze färben sich an der Luft infolge Oxydation mit großer

Geschwindigkeit blau. Beim Diaminodiindyl beruht diese Färbung, wie im nächsten Abschnitt ausgeführt wird, auf der Bildung von Indigodiimin unter Verlust zweier Wasserstoffatome. Bei der Oxydation des Monoaminodiindyls durch den Luftsauerstoff gelang es zwar nicht, den die blaue Farbe verursachenden Körper zu isolieren. Man wird sich indessen über seine Natur bestimmte Vorstellungen machen können. Kalb und Bayer[1]) fanden, daß beim Zusammenbringen des gelben Iminophenylindols mit Aminophenylindol eine violette, als Chlorhydrat blaue Verbindung entsteht. Die gleiche Verbindung entsteht auch bei saurer Reduktion ersterer Verbindung und bei der Luftoxydation des Aminophenylindols, während bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd gelbes Iminophenylindol entsteht. Es liegt nahe, die blaue Verbindung als ein chinhydronartiges bzw. merichinoides Vereinigungsprodukt der Komponenten zu erblicken[2]), und in derselben Weise könnte man auch das blaue Produkt der Oxydation des Aminodiindyls sich durch Vereinigung dieses mit Iminoindylindol

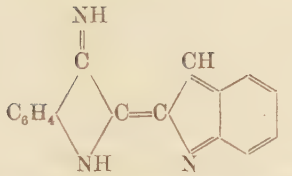


entstanden denken. Dieser Auffassung würde auch entsprechen, daß man beim Behandeln des Aminodiindyls mit Bleisuperoxyd in Benzollösung eine orangegelbe Lösung erhält, aus der aber in diesem Falle keine einheitliche Verbindung isoliert werden konnte.

Es könnte aber auch, wie beim Isonitrosodiindyl eine orthochinoide Konstitution des Oxydationsproduktes in Betracht kommen. Eine solche Formulierung als Iminoindogenid stellt die Verbindung in direkte Parallele zum Indigodiimin.

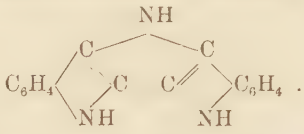
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2151 (1912).

[2]) Kalb und Bayer fassen allerdings ihre blaue Verbindung als Kondensationsprodukt auf.



Durch längere Einwirkung von Luft oder auch durch Eisenchlorid in salzsaurer Lösung gelang es nicht, analog der entsprechenden Darstellungsweise des Indigodiimins aus Diaminodiindyl einfachere Oxydationsprodukte zu erhalten. Man erhält schwer lösliche, grüne, amorphe Stoffe, augenscheinlich höhere Kondensations- oder Polymerisationsprodukte.

Von der Reduktion in alkalischer Lösung abweichende Resultate erhält man bei der Reduktion des Monoisonitrosodiindyls mit Zinn und Salzsäure. Auch in diesem Falle entsteht ein äußerst empfindliches Reduktionsprodukt, das für die Analyse in sein Acetylderivat umgewandelt wurde. Es zeigte einen um 2 Atome geringeren Wasserstoffgehalt. Man kann daraus schließen, daß während der Reduktion vermutlich auf der Stufe des Hydroxylaminodiindyls Kondensation mit dem zweiten Indolrest eingetreten ist, und es liegt also hier ein eigentümliches Ringsystem vor, in dem die zwei in α-Stellung verbundenen Benzopyrrolgruppen mit der die β-Kohlenstoffatome verbindenden Iminogruppe einen dritten Pyrrolkern bilden



In ihrem Verhalten bei der Einwirkung von Luft oder anderen oxydierenden Agenzien zeigt die Verbindung weitgehende Ähnlichkeit mit dem Monoaminodiindyl.

Experimentelles.

β-Amino-α,α'-diindyl (Formel IV).

Eine Lösung von 5 g Isonitrosodiindyl in 200 ccm Natronlauge (etwa $^1/_1$ normal) wird auf dem Wasserbade

mit einer alkalischen Lösung von 10 g Natriumhydrosulfit in 100 ccm Wasser allmählich versetzt, bis die Lösung sich entfärbt und das entstandene Amin sich als farbloses fein krystallinisches Produkt ausgeschieden hat. Es wird möglichst schnell abgesaugt und die anhaftende Flüssigkeit abgepreßt. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Verbindung sehr schnell bräunlichrotviolett, während ihre Lösungen sehr schnell blaue Farbe annehmen. Ein Teil des entstandenen Amins wurde sofort für die Analyse aus Benzol umkrystallisiert, da in dieser Lösung die Verbindung bei Abwesenheit von Wasser gegen Luftsauerstoff relativ unempfindlich ist. Der Rest anhaftender Feuchtigkeit wurde aus der Benzollösung durch festes Kaliumhydroxyd entfernt. Man erhält das Amin so in Form kleiner Prismen, die unter Zersetzung bei 115—119° schmelzen.

0,1391 g gaben 0,3926 CO_2 und 0,0685 H_2O.
0,1178 g „ 0,3384 CO_2 „ 0,0573 H_2O.
0,1457 g „ 20,9 ccm Stickgas bei 18° und 772 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$	Gef.	
C	77,70	76,98	78,34
H	5,30	5,51	5,44
N	17,05	17,09	

Es ist löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol.

Für die Überführung in das *Chlorhydrat* wurde die Verbindung gleich nach dem Absaugen mit verdünnter Salzsäure angerieben. Sie nimmt dabei intensiv gelbe Farbe an. Für die Analyse wurde das Chlorhydrat aus Eisessig unter Zusatz von wenig konz. Salzsäure umkrystallisiert. Kanariengelbe mikroskopische Nädelchen.

0,1759 g gaben 0,1583 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3(2HCl)$	Gef.
Cl	22,16	22,25

Das Chlorhydrat ist in Wasser bei Gegenwart von Salzsäure sehr schwer löslich.

Mit Essigsäureanhydrid erhält man aus dem Amin ein farbloses, in warmem Alkohol und Benzol lösliches *Acetylderivat*, das eine Acetylgruppe enthält. Es wurde

aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält es in kleinen farblosen Täfelchen, die bei 259—260° unter Zersetzung schmelzen.

0,1300 g gaben 0,3407 CO_2 und 0,0766 H_2O.
0,1443 g „ 15,9 ccm Stickgas bei 21,5° u. 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{15}N_3O(C_2H_6O)$	Gef.
C	71,60	71,48
H	6,32	6,59
N	12,54	12,79

0,1596 g gaben Gewichtsabnahme bei 100° 0,0134 g.
Ber. für $^1/_2C_2H_6O$: 6,87; Gef. 6,64.

β,β'-Diamino-α,α'-diindyl (Formel VII).

10 g Diisonitrosodiindyl werden in einer Mischung von 100 ccm Kalilauge (etwa 20 Proz.) und 50 ccm Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade allmählich mit einer alkalischen Lösung von 40 g Natriumhydrosulfit in 200 ccm Wasser versetzt. Die orangegelbe Lösung färbt sich zunächst carmoisinrot, bei weiterem Zusatz von Natriumhydrosulfit scheidet sich das Diamin als ein Brei kleiner grünlicher Nädelchen ab. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigt sich nach kurzer Zeit ein blauer Schein, ähnlich demjenigen einer Indigoküpe. Da die Verbindung gegen den Luftsauerstoff außerordentlich empfindlich ist, wurde die freie Base nicht isoliert, sondern sogleich in ihr *Chlorhydrat* übergeführt. Die rasch ausgewaschene Base wurde mit verdünnter Salzsäure angerieben und das entstandene Chlorhydrat abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Man erhält so grünlichgelbe Krystallblättchen (Ausbeute 10,7 g), die zur Analyse aus Wasser umkrystallisiert wurden. Auf Zusatz von Salzsäure zur wäßrigen Lösung erhält man sehr schöne, glänzende Blättchen, die bei vorsichtiger Ausbildung hexagonale Umrisse zeigen.

0,1409 g gaben 0,2637 CO_2 und 0,0694 H_2O.
0,1640 g „ 21,0 ccm Stickgas bei 17° und 752 mm Druck.
0,2044 g „ 0,1551 AgCl.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4(2HCl, 2^1/_4H_2O)$		Gef.
C	51,13	51,04
H	5,46	5,51
N	14,92	14,89
Cl	18,88	18,76

0,3258 g gaben Gewichtsabnahme nach 8 stündigem Erhitzen im Vakuum auf 100°: 0,0356 g.

Ber. für $2^1/_4H_2O$ 10,79; Gef. 10,93.

Man erhält die Verbindung infolge spurenweiser Oxydation immer mehr oder weniger grünlich gefärbt. Die eigentliche Farbe ist jedoch rein gelb. So erhält man sie bei Zusatz von Zinnchlorür als Zinnchlorürdoppelsalz in schönen gelben Prismen.

Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid erhält man aus dem Diamin ein in allen Lösungsmitteln so gut wie völlig unlösliches hellgraues Acetylderivat. Für die Analyse wurde das *Urethan* dargestellt durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit Chlorkohlensäureäthylester und etwas Pyridin. Es ist in Pyridin löslich und scheidet sich beim Verdünnen mit Alkohol in schönen Nädelchen aus. Die Analyse ergab den Eintritt zweier Carbäthoxylgruppen.

0,1222 g gaben 0,2838 CO_2 und 0,0626 H_2O.
0,1504 g „ 17,5 ccm Stickgas bei 17° und 772 mm Druck.

Ber. für $C_{22}H_{22}O_4N_4$		Gef.
C	64,99	63,34
H	5,46	5,68
N	13,79	13,91

Die Verbindung ist außer in Pyridin in fast allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Sie hat keinen Schmelzpunkt.

β,β'-Imino-α,α'-diindyl. (Formel V.)

5 g Monoisonitrosodiindyl werden in 200 ccm Alkohol und 20 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst. Man erhält so eine Lösung des violetten Chlorhydrats dieser Verbindung. Man erhitzt jetzt unter Zugabe von Stanniol auf dem Wasserbade, bis die Lösung orangefarbig ge-

worden ist, filtriert vom ungelösten Zinn und destilliert den Alkohol größtenteils ab. Man verdünnt mit 300 ccm Wasser, worauf sich das entstandene Reaktionsprodukt als in Wasser nahezu unlösliches Doppelsalz abscheidet. Nach dem Absaugen wird in wenig Alkohol gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn als Sulfid ausgefällt. Der Alkohol wird wieder größtenteils abdestilliert und durch Zusatz von wäßriger Salzsäure das zinnfreie Chlorhydrat in gelben Flocken ausgeschieden. Die Verbindung wird abgesaugt und in Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Äther fallen kleine Krystallblättchen eines jetzt farblosen Chlorhydrats aus. Gegen oxydierende Agenzien zeigt die Verbindung als Chlorhydrat und als freie Base vollkommen das gleiche Verhalten wie das Aminodiindyl. Die Verbindung wurde in Form eines *Monoacetylderivates* analysiert, das sich beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bildet. Aus Pyridin und Alkohol wurde es in mikroskopischen Prismen erhalten, die sich zum Unterschied vom Acetylaminodiindyl erst oberhalb 350° allmählich zersetzen.

0,1591 g gaben 0,4388 CO_2 und 0,0699 H_2O.
0,0870 g „ 11,1 ccm Stickgas bei 21° und 758 mm Druck

	Ber. für $C_{18}H_{13}N_3O$	Gef.
C	75,23	75,22
H	4,56	4,92
N	14,64	14,77

Indigodiimin und seine Umwandlungsprodukte.

Die Bildungsweise des Indigodiimins aus dem Diaminodiindyl entspricht vollkommen derjenigen des Indigo aus dem Dioxydiindyl oder Indigweiß. Bei Anwendung schwächerer Oxydationsmittel, wie Sauerstoff oder Eisenchlorid, findet glatte Oxydation zum Diimin statt, bei Anwendung stärkerer Oxydationsmittel, wie Chromsäure oder Salpetersäure, wird der zunächst entstehende Farbstoff durch einen Überschuß des Oxydationsmittels zu schwächer gefärbten Verbindungen weiter oxydiert.

Indigodiimin aus Diaminodiindyl ist identisch mit

der Verbindung, die man auch aus Indigblau durch Schmelzen mit Chlorzinkammoniak neben dem ihm sehr ähnlichen Indigomonimin erhalten kann.[1]) Im Gegensatz zum Indigblau ist das Indigodiimin eine in den meisten Lösungsmitteln relativ leicht lösliche Verbindung, die man durch Krystallisieren aus Benzol leicht in schön ausgebildeten Krystallen erhalten kann. Ihre Lösungen sind rein blau gefärbt.

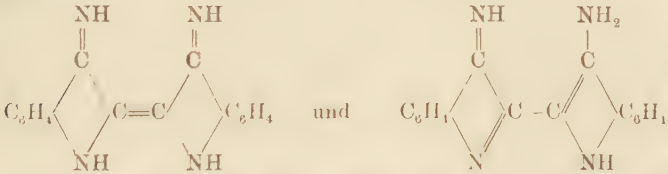
Mit Säuren erhält man zum Teil sehr schön krystallisierende salzartige Verbindungen und zwar nicht nur mit Mineralsäuren wie Salzsäure, sondern auch mit Essigsäure. Die Säuren vereinigen sich mit dem Indigodiimin in molekularem Verhältnis. Die Lösungen dieser Verbindungen mit Mineralsäuren sind violett. In konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure dürften noch mehr Säuremoleküle herantreten, da man alsdann grüne Lösungen erhält.

Indigodiimin ist eine recht reaktionsfähige Verbindung, die aber auch im Vergleich mit Indigo recht empfindlich ist. Die Lösungen des Diimins verändern sich nämlich nach längerer oder kürzerer Zeit, besonders schnell bei Gegenwart von Spuren von Alkali, und man erhält schmutzig grüne nicht krystallisierbare Produkte, die viel schwerer löslich sind als Indigodiimin, und in denen man vermutlich ein Kondensationsprodukt der Verbindung erblicken muß. Ein ganz ähnliches Produkt entsteht auch beim Erhitzen des Indigodiimins über seinen Zersetzungspunkt (215°), indem Ammoniak abgespalten wird. Diese Produkte entstehen nicht nur bei Gegenwart von Luft, wenn auch zweifellos oxydierende Einflüsse beschleunigend auf die Umwandlung einwirken.

Eine Erklärung für eine solche Bildung höherer Kondensationsprodukte des Indigodiimins dürfte sich vielleicht aus einigen theoretischen Überlegungen über die Konstitution dieser Verbindung ergeben. Wie aus

[1]) Madelung, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 2259 (1913).

der Bezeichnung Indigodiimin hervorgeht, wurde bisher angenommen, daß die Konstitution des Indigodiimins vollkommen der Baeyerschen Konstitutionsformel des Indigblaus entspreche, sie also statt der beiden Carbonylgruppen zwei Carbiminogruppen enthalte. Das erscheint nun zwar zunächst wahrscheinlich, ist aber keineswegs gewiß. Ein anderes Formelbild ergibt sich, wenn man annimmt, daß nur die eine Hälfte des Diaminodiindyls zum Indolonimin oxydiert werde. Die Verbindung wäre dann als Aminoindylindolonimin zu bezeichnen, und man könnte sie in Parallele stellen mit den chinhydronartigen und merichinoiden Verbindungen. Die Ursache der Farbe wäre dann also die gleiche, wie diejenige, die auch für das erste Oxydationsprodukt des Monoaminodiindyls in Betracht gezogen wurde. Wenn man die beiden Formelbilder



miteinander vergleicht, wird man sehen, daß hier zwei desmotrope bzw. tautomere Formeln vorliegen, die zueinander etwa in dem Verhältnis stehen, wie Iminoacetessigester und Aminocrotonsäureester. Nun liegen zwar für solche Verbindungen in gelöstem Zustande bis jetzt keine Gleichgewichtsbestimmungen vor, wie für die entsprechenden Vertreter der Keto-Enolreihe; sicher scheint aber zu sein, daß wenigstens in einfacheren Fällen die Form des ungesättigten Amins gegenüber der des Ketimins, besonders im Vergleich mit den bei den keto-enol-tautomeren Verbindungen festgestellten Verhältnissen, die erheblich bevorzugte ist. Jedenfalls wird man aus den neueren Ergebnissen der Untersuchungen über Keto-enol-tautomerie mit großer Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen können, daß auch bei solchen Verbindungen, die als ketimin-amin-desmotrope auftreten können, in Lösungen sich ein Gleich-

gewicht zwischen beiden Formen einstellen wird. Wenn man hiernach für das Indigodiimin in festem Zustande vorläufig noch keine völlig sichere Konstitutionsformel wird aufstellen können, so scheint doch die Auffassung berechtigt zu sein, daß in gelöstem Zustand beide den obigen Formelbildern entsprechenden Formen vorhanden sind.[1]) Bei Annahme der Existenzfähigkeit einer unsymmetrischen Aminform des Indigodiimins dürften die Bedingungen für die Bildung höherer Kondensationsprodukte bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Aminogruppen und reaktionsfähigen Ketiminogruppen vollkommen gegeben sein.

Die Reaktionen des Indigodiimins werden bestimmt durch die leichte Reduzierbarkeit und Oxydierbarkeit der Verbindung und durch die Austauschreaktionen der Ketiminogruppen.

Bei der Reduktion bildet sich leicht das Diaminodiindyl zurück, aus dem es entstanden ist.

Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in Benzollösung erhält man analog der Bildung von Dehydroindigo aus Indigo hier Dehydroindigodiimin. Letzteres ist orangerot und scheint noch mehr als Dehydroindigo die Tendenz zu besitzen, wieder in das stabilere Indigosystem überzugehen. Dagegen dürfte nach vorläufigen Unter-

[1]) Die gleichen Gründe wird man auch für die Annahme zweier desmotroper Formen des Indigblaus heranziehen können. Beim Indigblau ist zweifellos die symmetrische Ketoform die stabilere, doch dürfte das verschiedene Verhalten der beiden Hälften des Indigomoleküls bei der Bildung von Indigomonimim*) und Indigomonoxim**) bei Gegenwart von Alkali oder Ammoniak wohl am leichtesten mit einer Reaktion der unsymmetrischen Enolform zu erklären sein. Auch die Natriumverbindung des Indigo***), die bei Einwirkung von Natronlauge oder von Natriumalkoholat auf Indigo entsteht, möchte ich mit P. Friedländer als Indigoenolnatriumsalz bezw. Wasser- und Alkoholadditionsprodukt dieses ansprechen.

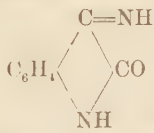
*) Binz und Lange, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1691 (1913). Madelung, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2259 (1913).

) Thiele und Picard Ber. d. d. chem. Ges. **31, 1253 (1898).

***) Binz und Walter, Chem. Ztg. **26**, 248 (1903). P. Friedländer Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1035 (1908).

suchungen die für den Dehydroindigo charakteristische Anlagerungsfähigkeit für die verschiedensten Stoffe weniger stark ausgeprägt werden. So erhält man bei Zusatz von ätherischer Salzsäure zu einer ätherischen Lösung von Dehydroindigodiimin braungelbe Flocken eines Chlorhydrats, das sich in Berührung mit Wasser momentan zersetzt unter Bildung eines Körpers von der Farbe des Indigodiimins. Bei Einwirkung reduzierender Stoffe wie Jodwasserstoff, Zinnchlorür, schwefliger Säure, Hydrochinon und Phenylhydrazin findet glatte Reduktion zum Indigodiimin statt.

Die wichtigste Reaktion des Indigodiimins, die auf der Reaktionsfähigkeit der Ketiminogruppe beruht, ist die Bildung von Indigo durch Hydrolyse, durch die die Aufgabe der Überführung des Diindyls in den Farbstoff ihre Lösung findet. Diese Hydrolyse entspricht derjenigen des bei der Oxydation des Aminooxindols jedenfalls als Zwischenprodukt entstehenden Imesatins



zu Isatin. Während aber diese Verbindung so leicht hydrolysiert wird, daß ihre Bildung bei der Synthese des Isatins aus Oxindol von Baeyer gar nicht beobachtet wurde, ist Indigodiimin relativ beständig gegen verseifende Einflüsse. So löst sich Indigodiimin unverändert in kalter konzentrierter Salzsäure. Es wird indessen leicht hydrolysiert beim Kochen des Chlorhydrats mit Wasser oder durch Eintragen in geschmolzene Oxalsäure.

Eine andere interessante Umsetzung der Ketiminogruppen ist die Bildung des bis jetzt noch nicht bekannten Indigodioxims durch Umsatz mit Hydroxylaminchlorhydrat. Indigodioxim ist eine als Acetat oder Chlorhydrat schön krystallisierende Verbindung, die sich in organischen Lösungsmitteln mit violetter Farbe löst und auch in wäßriger Kalilauge mit carmoisinroter Farbe löslich ist. Letztere Farbe entspricht derjenigen, die

vorübergehend bei der Reduktion des Diisonitrosodiindyls beobachtet wird. Mit Salzsäure und Essigsäure gibt das Dioxim wie das Diimin additionelle Verbindungen in molekularen Verhältnissen. Bei der Reduktion des Indigodioxims erhält man Diaminodiindyl.

Experimentelles.

Indigodiimin (Formel X.)

10 g Diaminodiindylchlorhydrat werden in 300 ccm 96 prozentigen Alkohols aufgenommen und nach Zusatz einer alkoholischen Lösung von etwa 20 g Eisenchlorid einige Minuten auf dem Wasserbade digeriert. Die Lösung färbt sich dunkel violettblau, das Chlorhydrat des Diaminodiindyls geht vollständig in Lösung und es scheiden sich feine Nädelchen des Indigodiimin-Chlorhydrats aus (8 g). Nach dem Erkalten wird abgesaugt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus dem Filtrat noch ein weiterer Anteil des in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Chlorhydrats ab. Verdünnte Lösungen des Chlorhydrats in Alkohol oder Eisessig haben violette Farbe. Es ist in der Kälte in diesen Lösungsmitteln nur schwer löslich. Eine Lösung des Chlorhydrats färbt sich auf Zusatz von Alkali oder Ammoniak rein blau infolge der Bildung der freien Verbindung. Man kann diese jedoch nicht auf solche Weise isolieren, da die Lösung bald eine schmutzig grüne Farbe annimmt und meist schon nach kurzer Zeit ein schwer lösliches, nicht krystallisierbares Kondensationsprodukt bildet. Es gelingt das Indigodiimin in Freiheit zu setzen, wenn man das Chlorhydrat oder besser noch das zu beschreibende Acetat mit Natriumbicarbonat verreibt und mit trocknem Aceton mehrfach auskocht. Das Aceton wird dann, um Kondensation zu vermeiden, möglichst bald abdestilliert und das zurückbleibende freie Indigodiimin aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält die Verbindung in blauen Nädelchen vom Schmelzp. 215°.

0,1219 g gaben 0,3309 CO_2 und 0,0512 H_2O.
0,1564 g „ 28,9 ccm Stickgas bei 20° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_4$	Gef.
C	73,81	74,03
H	4,65	4,70
N	21,54	21,70

Die Verbindung ist löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in Ligroin.

Das *Chlorhydrat* ist nicht ohne Zersetzung umkrystallisierbar. Zur Analyse wurde es daher aus der alkoholischen Lösung der Base in reinem Zustande durch alkoholische Salzsäure ausgefällt. Glänzende dunkelviolette Nadeln mit 1 Mol. Salzsäure.

0,1393 g gaben 0,3038 CO_2 und 0,0646 H_2O.
0,1830 g „ 0,0801 AgCl.

Ber. für $C_{16}H_{12}N_4(HCl, 1^1/_2 H_2O)$		Gef.
C	59,33	59,27
H	4,98	5,17
Cl	10,83	10,95

Zwecks Überführung in das *Acetat* des Indigodiimins werden 10 g rohes Chlorhydrat oder Sulfat in eine Lösung von 20 g wasserfreiem Natriumacetat in 200 g Eisessig eingetragen. Man erwärmt etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird das Indigodiiminacetat, das in natriumacetathaltigem Eisessig sehr schwer löslich ist, abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Man erhält es in schönen dunkelblauen Krystallnadeln. Man krystallisiert es am besten unter Zusatz von ein wenig Essigsäure aus Aceton um, in dem die Verbindung in der Hitze ziemlich löslich ist, und aus dem sie beim Erkalten wieder ziemlich vollständig in schönen kleinen Prismen mit violetter Oberflächenfarbe auskrystallisiert. Die Verbindung enthält 1 Mol. Essigsäure auf 1 Mol. Indigodiimin. Sie schmilzt bei 175°.

0,1352 g gaben 0,3335 CO_2 und 0,0662 H_2O.
0,1231 g „ 18,1 ccm Stickgas bei 17,5° u. 771 mm Druck

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_4(C_2H_4O_2)$	Gef.
C	67,46	67,28
H	5,04	5,15
N	17,50	17,56

Das Acetat des Indigodiimins ist in den meisten organischen Lösungsmitteln wie die freie Verbindung löslich und kann daher in den meisten Reaktionen statt dieser benutzt werden. Die Verbindung ist auch in verdünnter Essigsäure ziemlich löslich.

Das Indigodiimin wird durch Erhitzen mit Eisessig und ein wenig Zinkstaub glatt in ihr Leukoderivat Diaminodiindyl zurückverwandelt, ebenso mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung, wobei man dieses jedoch als zinnhaltiges Doppelsalz erhält.

Dehydroindigodiimin. (Formel VIII.)

Indigodiimin wird mit der zehnfachen Menge Bleisuperoxyd gemischt und mit der 15fachen Menge Benzol kurze Zeit erwärmt. Die blaue Farbe der Lösung geht in kürzester Zeit in orangegelb über. Die Benzollösung wird dann vom Bleisuperoxyd abfiltriert. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich schöne orangegelbe Nädelchen aus, die direkt analysiert wurden, da sich beim Umkrystallisieren ein Teil zersetzt.

0,1330 g gaben 0,3621 CO_2 und 0,0507 H_2O.
0,1209 g „ 22,5 ccm Stickgas bei 19° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{10}N_4$	Gef.
C	74,38	74,25
H	3,91	4,26
N	21,71	21,59

Die Verbindung schmilzt bei 193° unter Zersetzung. Sie ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform, Alkohol, schwer löslich in Äther.

Indigo. (Formel XI.)

2 g Indigodiiminchlorhydrat werden in etwa $1^1/_2$ Liter Wasser suspendiert und etwa 15 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die Verbindung löst sich teilweise, doch findet noch vor vollständiger Lösung Hydrolyse statt. Der entstehende Indigo schwimmt dann zum Teil in sehr fein verteiltem Zustand auf der Oberfläche. Nach dem Abfil-

trieren und Trocknen zeigt der Körper alle Eigenschaften des Indigblaus, Sublimierbarkeit, Küpenbildung usw. Schneller noch erfolgt die Hydrolyse, wenn man das Chlorhydrat des Indigodiimins in die zehnfache Menge geschmolzener Oxalsäure einträgt. Nach 5 Minuten langem Erhitzen wurde in Wasser aufgenommen und nach dem Absaugen mehrfach mit Wasser ausgekocht. Das in quantitativer Ausbeute erhaltene Produkt ist reines Indigblau.

0,1631 g gaben 14,6 ccm Stickgas bei 17° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_2N_2$	Gef.
N	10,69	10,59

Indigodioxim. (Formel IX.)

2 g Indigodiimin werden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 5 g gepulvertem Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Es wird 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Alsbald scheiden sich Krystalle aus, die aber zuerst aus einem Gemisch der Chlorhydrate des Indigodiimins und Indigodioxims bestehen. Nach längerem Erhitzen ist die Umsetzung vollständig. Beim Kühlen mit Eis scheidet sich das Chlorhydrat des Dioxims zum größten Teile aus. Es wird in verdünnter Natronlauge gelöst und vom Ungelösten abfiltriert, dann durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure als *Acetat* ausgefällt. Es scheidet sich in dunkelblauen Flocken aus. Aus Aceton umkrystallisiert erhält man es in braunvioletten Nädelchen vom Schmelzp. 167—168°. Es enthält 1 Mol. Essigsäure.

0,1280 g gaben 0,2875 CO_2 und 0,0552 H_2O.
0,1335 g „ 17,6 ccm Stickgas bei 22° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2N_4(C_2H_4O_2)$	Gef.
C	61,33	61,26
H	4,58	4,83
N	15,91	16,03

Das freie Dioxim wird man jedenfalls in der Verbindung erblicken können, die beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung ausfällt. Sie zeigt im

allgemeinen die gleichen Eigenschaften wie das Acetat, konnte aber aus indifferenten Lösungsmitteln nicht krystallinisch erhalten werden. Sie zeigte keinen Schmelzpunkt, sondern wandelte sich beim Erhitzen in eine bei 350° noch nicht geschmolzene und dann in allen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung um.

Das Indigodioxim ist mit violetter Farbe leicht in Alkohol und Aceton löslich; ziemlich schwer in Benzol und Toluol. Das *Chlorhydrat* erhält man in reiner Form bei Zusatz von verdünnter Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung des Indigodioximacetats.

0,1804 g gaben 0,0802 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_4O_2(HCl)$	Gef.
Cl	10,79	10,99

Isonitrosoindol und β-Aminoindol.

Die vollkommene Analogie zwischen Indigweiß, Indigo und Dehydroindigo einerseits, Diaminodiindyl-Indigodiimin und Dehydroindigodiimin andererseits ließ es wünschenswert erscheinen, auch das dem Indoxyl entsprechende β-Aminoindol darzustellen. Es war dann zu vermuten, daß bei seiner Oxydation Indigodiimin entstehen würde, ebenso wie Indigo aus Indoxyl. Diese Vermutung zeigte sich denn auch vollkommen berechtigt.

Der Weg zur Darstellung des β-Aminoindols war vorgezeichnet durch die entsprechende Bildungsweise der Aminoderivate des Diindyls, die dadurch gekennzeichnet sei, daß die Darstellung eines Isonitrosoindols und seine Reduktion zum entsprechenden Amin in alkalischer Lösung erfolgt.

β-Isonitrosoindol (β-Indolonoxim), Zersetzungsp. 170°, ist schon beschrieben worden. Die Verbindung wurde von Angeli und Marchetti durch Behandeln von Indol mit Natriumalkoholat und Amylnitrit nach der eleganten Methode Angelis zur Darstellung von Isonitrosoindolen erhalten.[1]) Angeli und Marchetti halten die von ihnen

[1]) Atti R. **16** I, 381 (1907).

dargestellte zweifellos als β-Isonitrosoindol anzusprechende Verbindung für identisch mit einer Verbindung von der gleichen Zusammensetzung und annähernd dem gleichen Schmelzpunkt (172°), die schon vor längerer Zeit von Zatti und Ferratini[1]) durch direkte Einwirkung von salpetriger Säure auf Indol erhalten worden war, und die von diesen Forschern als eine nitrosaminartige Verbindung vom doppelten Molekulargewicht des Nitrosoindols beschrieben wurde.[2])

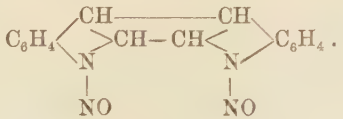
Das Ergebnis der Reduktion bestätigte nicht die Auffassung der erstgenannten Forscher, da nur das nach ihrem Verfahren dargestellte Nitrosoindol Aminoindol ergab, während man bei der Reduktion der Nitrosoverbindung von Zatti und Ferratini ein wesentlich höher schmelzendes und gegen Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, unempfindliches Reduktionsprodukt erhält.

Das β-Isonitrosoindol dürfte einiges Interesse verdienen durch den Umstand, daß es ein einfaches Derivat des hypothetischen Indolons ist, einer Verbindung, die man vielleicht als Zwischenprodukt der Oxydation des Indoxyls zum Indigblau ansehen kann. Von diesem Gesichtspunkt aus ist es von Bedeutung, daß die besonders charakteristische Eigenschaft der Indolone, additionelle Verbindungen zu liefern, hier noch so weit erhalten ist,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2299 (1890).

[2]) Das sogenannte N-Nitrosoindol von Zatti und Ferratini ist vermutlich als Dinitrosodiindol zu bezeichnen. Seine Konstitution wäre also analog derjenigen des Diindols aufzufassen, eine Verbindung, die bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Indol in Äther- oder Benzollösung entsteht.*)

Die Konstitution der Verbindung wäre dann vielleicht die folgende:



*) Keller, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 732 (1913). Oddo, Gazz. chim. **43** I, 383 (1913).

als man mit Natriumbisulfit ein sehr schönes Additionsprodukt erhält.

Durch Reduktion der alkalischen Lösung des Isonitrosoindols mit Natriumhydrosulfit oder Ferrosulfat erhält man glatt β-Aminoindol, das aus seiner wäßrigen Lösung in schönen, glänzenden Krystallblättchen erhalten wird, die bei 117° unter Zersetzung schmelzen.

Wie das Indoxyl ist die Verbindung gegen den Sauerstoff der Luft besonders in feuchtem Zustande sehr empfindlich. Beständiger ist das Chlorhydrat. Mit Essigsäureanhydrid wurde ein beständiges Acetylderivat erhalten.

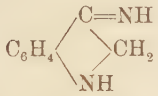
Wenn man eine Lösung des Aminoindols in saurer Lösung mit Eisenchlorid versetzt, so scheidet sich in kurzer Zeit die entsprechende Menge Indigodiimin aus. Dasselbe findet natürlich auch statt, wenn man die vorher durch Ferrosalz reduzierte alkalische Lösung des Isonitrosoindols mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, da jetzt das vorher bei der Reduktion entstandene Eisenhydroxyd in saurer Lösung wieder als Oxydationsmittel dient.

Das so entstandene Indigodiimin kann natürlich auch in Indigo übergeführt werden. Dadurch wird diese recht glatt verlaufende Synthese des Indigblaus aus Indol vollständig.

Wenn man eine wäßrig-alkalische Lösung von Aminoindol, am einfachsten die Lösung, die man bei der Reduktion des Isonitrosoindols mit Natriumhydrosulfit erhält, zum Sieden erhitzt, so scheidet sich eine in Wasser unlösliche Substanz in glänzenden Blättern aus, die bei 191° unter Zersetzung schmilzt. Die Verbindung ist durch Kondensation zweier Moleküle des Aminoindols unter Ammoniakaustritt entstanden.

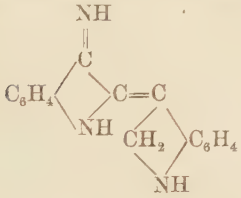
Es liegt nahe, die Bildung dieses Kondensationsproduktes mit derjenigen der sogenannten Indogenide aus Indoxyl und Aldehyden oder Ketonen zu vergleichen. Ob für eine derartige Kondensation das Auftreten des

Aminoindols in einer dem Pseudoindoxyl entsprechenden Ketiminform

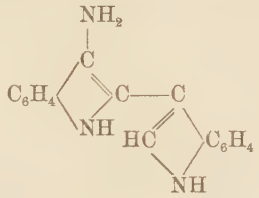


angenommen werden muß, sei dahingestellt, nachdem K. H. Meyer[1]) gezeigt hat, daß auch bei der Kondensation von Ketonen und Aldehyden die Enolform die reaktionsfähige ist.

Von den zwei in Betracht kommenden desmotropen Formeln des Kondensationsproduktes



und



bringt die erstere eine indogenidartige Struktur zum Ausdruck. Für die freie Verbindung kann aber jedenfalls nur die zweite Aminformel in Betracht gezogen werden, da die erste einer gefärbten Verbindung entsprechen würde. Vielleicht entsprechen die orangegelben Salze der Verbindung der ersteren Formel.

Die Verbindung ist isomer mit dem früher beschriebenen Reduktionsprodukt des Isonitrosodiindyls. Wenn diese Verbindung ein Derivat des α,α'-Diindyls ist, der Muttersubstanz des Indigo, so leitet sich die neue Verbindung vom α,β-Diindyl ab, der Muttersubstanz des Indirubins.

Die Verbindung ist denn auch in ihren Eigenschaften dem früher beschriebenen Monoaminodiindyl äußerst ähnlich. Sie ist gegen die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft ebenso empfindlich. Als erstes Oxydationsprodukt entsteht eine in Lösungsmitteln mit blauer Farbe lösliche Verbindung. Mit Salzsäure erhält

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2843 (1912).

man ein in Wasser sehr schwer lösliches Chlorhydrat. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein beständiges Monoacetylderivat.

Experimentelles.

β-Isonitrosoindol (Indolonoxim). (Formel XIII.)

Man trägt 10 g Indol in eine Lösung von Natriumalkoholat aus 2,4 g Natrium und 30 g absolutem Alkohol ein, fügt unter Kühlung 10 g frisch destilliertes Amylnitrit zu und läßt im Eisschrank über Nacht stehen. Dann wird mit 200 ccm Wasser verdünnt und der entstandene Amylalkohol durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Man erhält so eine orangegelbe Lösung von Isonitrosoindolnatrium. Das entstandene Isonitrosoindol fällt bei vorsichtigem Neutralisieren mit verdünnter Essigsäure als gelbes Pulver aus. Durch Erwärmen mit Essigester werden Verunreinigungen entfernt. Ausbeute 11,5 g. Die Verbindung zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den von Angeli und Marchetti angegebenen Zersetzungsp. 170°. Sie ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

Isonitrosoindol-Natriumbisulfit.

In die wäßrige Lösung von Isonitrosoindolnatrium, die entsprechend obiger Vorschrift erhalten wird, wird nach Entfernen des Amylalkohols gasförmige schweflige Säure eingeleitet. Die Bisulfitverbindung scheidet sich in glänzenden, gelblichen Blättchen aus. Sie wird abgesaugt und mit einer Mischung von Alkohol und Wasser gewaschen. Die Verbindung ist in Wasser leicht mit gelblicher Farbe löslich.

0,1944 g gaben 0,2599 CO_2 und 0,0544 H_2O.
0,1942 g „ 0,2760 CO_2 „ 0,0560 H_2O.
0,1574 g „ 15,2 ccm Stickgas bei 22° und 761 mm Druck.
0,2450 g „ 0,0698 Na_2SO_4.
0,1748 g „ 0,1624 $BaSO_4$.

Ber. für $C_8H_6N_2O(NaHSO_3)$		Gef.	
C	38,38	37,31	38,76
H	2,82	3,11	3,22
N	11,21	11,19	
Na	9,19	9,22	
S	12,82	12,77	

β-Aminoindol. (Formel XIV.)

Auch für die Darstellung des β-Aminoindols ist es nicht nötig, das Isonitrosoindol in Substanz zu isolieren. Man versetzt die nach obiger Vorschrift erhaltene wäßrige Lösung von Isonitrosoindolnatrium auf dem Wasserbade allmählich mit einer gesättigten alkalischen Lösung von Natriumhydrosulfit in der 4—5fachen Menge des angewandten Indols, bis die ursprünglich orangegelbe Lösung farblos geworden ist. Zur Entfernung geringer Verunreinigungen wird durch Tierkohle filtriert. Bei Eiskälte krystallisiert dann die Hauptmenge des entstandenen β-Aminoindols in Form glänzender Blättchen aus, die möglichst schnell abgesaugt, gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Die Verbindung schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 117° unter Zersetzung. Sie ist besonders im feuchten Zustand sehr empfindlich und färbt sich an der Luft dunkel. Sie wurde in Form ihres beständigeren salzsauren Salzes analysiert, das aus seiner Lösung in Wasser auf Zusatz starker Salzsäure in Form gelblicher Blättchen ausfällt.

0,1648 g gaben 0,3437 CO_2 und 0,0760 H_2O.
0,1500 g „ 21,6 ccm Stickgas bei 22° und 756 mm Druck.
0,1912 g „ 0,1632 AgCl.

Ber. für $C_8H_8N_2(HCl)$	Gef.
C 56,96	56,88
H 5,38	5,16
N 16,72	16,58
Cl 21,04	21,12

Bei Zusatz von Essigsäureanhydrid zu einer wäßrigen Lösung des Aminoindols fällt ein *Monoacetylderivat*

aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man kleine Täfelchen, die bei 162—163° unter Zersetzung schmelzen.

0,1390 g gaben 0,3516 CO_2 und 0,0740 H_2O.
0,1507 g gaben 21,2 ccm Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$	Gef.
C	68,93	68,99
H	5,79	5,95
N	16,10	16,31

Indigodiimin. (Formel X.)

Man extrahiert die nach obiger Vorschrift erhaltene Lösung von Aminoindol mit Äther, dem seinerseits das Aminoindol durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen wird. Die salzsaure Lösung von Aminoindol wird dann mit überschüssiger Eisenchloridlösung versetzt. Das Indigodiimin scheidet sich in kurzer Zeit quantitativ als Chlorhydrat ab.

Noch einfacher, aber nicht immer ganz zuverlässig ist folgendes Verfahren:

Eine Lösung von Isonitrosoindolnatrium aus 10 g Indol wird durch Zusatz von Natronlauge stark alkalisch gemacht und bei etwa 70—80° unter Rühren mit einer Lösung von 80° Ferrosulfat versetzt. Durch das entstehende Ferrohydroxyd wird das Isonitrosoindol zum Aminoindol reduziert, während ersteres in die Ferriform übergeht. Nach etwa einer Stunde wird mit Salzsäure angesäuert. Das Eisenhydroxyd geht in Lösung, während gleichzeitig Indigodiiminsalz sich als dicker Brei ausscheidet. Es wird abgesaugt, abgepreßt und durch Eisessig und Natriumacetat in der früher angegebenen Weise in das Acetat des Indigodiimins übergeführt. Ausbeute: 9 g. Die Verbindung entspricht in allen ihren Eigenschaften völlig der bei der Oxydation des Diaminodiindyls entstehenden Verbindung, ebenso das freie Diimin. Letzteres wurde analysiert.

0,1335 g gaben 25 ccm Stickgas bei 22° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_4$	Gef.
N	21,54	21,70

β-Amino-α,β'-diindyl. (Formel XV.)

Die bei der Reduktion des Isonitrosodiindyls mit Natriumhydrosulfit entstehende Lösung wird 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Alsbald scheiden sich Blättchen des Kondensationsproduktes aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Verbindung ist außerordentlich luftempfindlich, und es gelang nicht, sie durch Umkrystallisieren weiter zu reinigen. Sie wurde daher als Rohprodukt analysiert.

0,1243 g gaben 0,3504 CO_2 und 0,0606 H_2O.
0,1234 g „ 0,3499 CO_2 „ 0,0552 H_2O.
0,1451 g „ 21,55 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$	Gef.	
C	77,73	76,88	77,33
H	5,26	5,38	5,01
N	17,00	16,98	—

Die Verbindung ist in Äther schwer, in Chloroform und Alkohol etwas leichter löslich. Ihre Lösungen färben sich an der Luft zuerst blau, dann schmutziggrün. Sie löst sich in Eisessig mit orangegelber Farbe. Ebenso sind die Salze der Mineralsäuren orangegelb gefärbt. Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr schwer löslich. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zu einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats erhält man kleine orangegelbe Prismen, die wegen ihrer Empfindlichkeit ebenfalls nicht umkrystallisiert werden konnten.

0,1820 g gaben 0,0888 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3(HCl)$	Gef.
Cl	12,52	12,07

Durch Eintragen der Verbindung in Essigsäureanhydrid entsteht ein beständiges *Monoacetylderivat*, das

aus Alkohol in farblosen Täfelchen vom Zersetzungspunkt 244—245° erhalten wurde.

0,1465 g gaben 0,4013 CO_2 und 0,0712 H_2O.
0,1520 g „ 19,1 ccm Stickgas bei 19,5° u. 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{15}N_3O$	Gef.
C	74,70	74,71
H	5,23	5,44
N	14,54	14,64